

Über Nitroresorcinsulfosäure.

Von **K. Hazura.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. techn. Hochschule in Wien.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1883.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Weselsky habe ich das Studium über das bei 115° schmelzende, nichtflüchtige Mononitroresorcin aufgenommen und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Erhitzt man Mononitroresorcin in Partien von 15 Grm. mit 13·7 CC. conc. Schwefelsäure auf eine Temperatur von 80—90° C., so löst sich dasselbe in der Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe auf. Giesst man das Reactionsproduct in kaltes Wasser, so scheidet sich in geringer Menge ein krystallinisches Nebenproduct aus, während die Nitroresorcinsulfosäure in der rothbraunen Lösung verbleibt. Die Temperatur von 80—90° C. ist für die Reaction die günstigste. Erhitzt man über 100° C., so ist die Ausbeute an Nitroresorcinsulfosäure qualitativ und quantitativ eine schlechtere. Bei 110° C. tritt unter stürmischer Gasentwicklung vollständige Verkohlung ein.

Im Ganzen erhielt ich nach wiederholten Versuchen aus 100 Grm. Mononitroresorcin beiläufig 2 Grm. dieses Nebenproductes. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle in warzenförmigen, lichtrothen Krystallen erhalten.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Zahlen in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_4(NO_2)_2(OH)_4$
	I.	II.	
C	46·46	46·76	46·75
H	3·01	3·10	2·60

Dieselben stimmen nahezu auf die Formel eines Dinitrodiresorcins.

Dasselbe ist in Wasser und Alkohol schwer löslich; leicht löslich in Ammoniak und aus dieser Lösung mit Essigsäure wieder fällbar. Es bräunt sich bei 170° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Es ist aus dem Mononitroresorcin durch Oxydation entstanden.

$$2\,C_6H_3(NO_2)(OH_2)_2 = H_2 + C_{12}H_4(NO_2)_2(OH)_4$$

Das Filtrat von Dinitrodiresorcin wurde zur Gewinnung der Nitroresorcinsulfosäure bis zur Syrupdicke eingedampft und erkalten gelassen, wobei des Ganze zu einem dicklichen Brei erstarrte. Die Masse wurde, um sie von dem grössten Theile der überschüssigen Schwefelsäure zu befreien, auf Thonplatten aufgestrichen; nachdem sie trocken geworden, in möglichst wenig Wasser gelöst und unter der Pumpe krystallisirt.

Die Analyse der unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen in 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_2(NO_2)(SO_3H)(OH)_2 + 1\frac{1}{2}\,aq$
	I	II	III	
C	27·23	—	—	27·48
H	2·30	—	—	1·90
S	—	12·12	12·25	12·21

Die Mononitroresorcinsulfosäure krystallisirt in gelblich weissen Schuppen, die sich fett anfühlen. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 124—125° C.

Barytsalze der Nitroresorcinsulfosäure.

I. $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(OH)_2 + 2\,aq$,

Dieses Salz erhält man, wenn man zu einer wässerigen conc. Lösung der Sulfosäure so lange Ätzbaryt hinzufügt, als der krystallinische Niederschlag schwefelgelb und nicht citronengelb gefärbt ist. Derselbe wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt und man erhält dann das Barytsalz in grossen Nadeln von schwefelgelber Farbe. Sie sind in Wasser leicht löslich.

Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes ergab in 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(OH)_2+2aq$
	I	II	III	
Ba	20·03	20·40	—	20·24
H_2O	—	—	10·83	10·64

II. $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(Oba)(OH)+2aq$.

Fügt man zu der Lösung des schwefelgelben Salzes noch weiters Ätzbaryt hinzu, so erhält man eine Ausscheidung von citronengelben Schuppen. Diese sind in kaltem Wasser schwer löslich; löslich in siedendem. Sie ergaben aus Wasser umkrystallisirt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet folgende Zahlen in 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(Oba)(OH)+2aq$
	I	II	III	
Ba	34·07	33·75	—	33·74
H_2O	—	—	8·74	8·87

III. $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(O_2Ba)+5aq$.

Löst man das citronengelbe Salz in viel siedendem Wasser auf und fügt eine heisse Lösung von Ätzbaryt im Überschusse hinzu, so krystallisirt dieses Salz in Nadeln von blutrother Farbe heraus, in welchem alle drei ersetzbaren Wasserstoffe der Sulfosäure durch Baryum vertreten sind.

Die Analyse des unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Zahlen in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(NO_2)(SO_3ba)(O_2Ba)+5aq$
	I	II	
Ba	39·10	39·04	38·96

Dieses Salz ist fast unlöslich in Wasser.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Barytsalze beim Erhitzen. Während das schwefelgelbe Salz schon bei 125° verkohlt,

verträgt das citronengelbe eine Temperatur von 145° C. und das blutrothe von 180° C., ohne sich zu zersetzen.

Durch Zersetzung des ersten Barytsalzes mit in Wasser löslichen Sulfaten, so z. B. mit denen des Kalium, Kupfer, Kobalt und Nickel, lassen sich nitroresorcinsulfosaure Salze darstellen, welche in Wasser löslich sind. Das Kupfer, Kobalt und Nickelsalz krystallisiren in langen Nadeln. Aus dem Kalisalz kann man auch durch Zusatz von Ätzkali zwei, den Barytsalzen entsprechende Kalisalze darstellen.

Einwirkung von Brom auf die Mononitroresorcinsulfosäure.

Diese Säure gibt kein Bromderivat. Beim Bromüren, sowohl in essigsaurer, als auch in wässeriger Lösung, wird die Sulfogruppe abgespalten und durch Brom ersetzt. Man erhält das bei 147° schmelzende, von Weselsky beschriebene Dibromnitroresorcin.[1]

Behandlung der Mononitroresorcinsulfosäure mit Sn und H Cl.

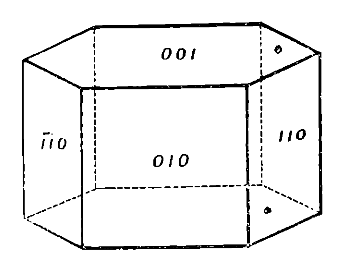
Beim Erhitzen dieser Säure mit Sn und HCl fällt das Reductionsproduct zum grössten Theile schon in der Hitze heraus, ein anderer Theil scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ab. Das Filtrat von demselben wurde neuerdings mit Sn und HCl behandelt, bis die Flüssigkeit von Ätzkali nicht mehr gelb gefärbt erscheint, somit keine unreducirte Nitroverbindung mehr vorhanden war. Der ausgeschiedene Körper ist dieAmidoresorcinsulfosäure. Sie wurde aus Wasser umkrystallisirt und gab bei der Analyse folgende Zahlen, in 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6(NH_2)(SO_3H)H_2(OH)_2$
	I	II	III	IV	
C	34·98	—	—	—	35·12
H	3·70	—	—	—	3·41
S	—	15·33	15·36	—	15·61
N	—	—	—	6·75	6·83

[1] Annalen d. Chemie, 164. 7.

Die Amidosulforesorcinsäure krystallisirt ohne Krystallwasser in röthlich weissen Krystallen, die sich beim Umkrystallisiren durch Oxydation grün färben.

Herr Prof. L. Ditscheiner hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen. Er theilt darüber mit:



Krystallsystem: prismatisch.
a: b = 1:1·1674
beob. Flächen 001.010.110

	beobachtet	berechnet
010:001	= 90° 0′	—
110:$\bar{1}$10	= 99° 20′	—
110:010	= 49° 25′	49° 40′

Da einige der Flächen gekrümmt auftreten, so sind die Messungsresultate nicht sehr genau.

Die Amidoresorcinsulfosäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser. In Ätzkali lösen sich die Krystalle mit Leichtigkeit auf; die Lösung bleibt einige Augenblicke farblos, färbt sich dann blau, später grün und endlich schwarz. Eisenchlorid bewirkt einen braunen Niederschlag, der bei Zusatz von kohlensaurem Natron braunviolett erscheint. Bleiessig gibt einen weissen Niederschlag, der an der Luft veilchenblau wird. Beim Erhitzen verkohlen die Krystalle, ohne zu schmelzen.

In die Mutterlauge der Amidoresorcinsulfosäure wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Schwefelzinn abfiltrirt und das Filtrat im Kohlensäurestrom bis zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen, nadelförmigen Krystalle lassen sich nicht aus Wasser umkrystallisiren, hingegen erhält man den Körper aus conc. Salzsäure in kleinen, weissen, luftbeständigen Krystallen. Sie sind in Wasser löslich, und geben mit Ätzkali dieselben Farbenreactionen, wie die Amidoresorcinsulfosäure. Bleiessig erzeugt eine veilchenblaue Lösung, aus der sich nach längerer Zeit ein blauer schwarz werdender Niederschlag ausscheidet. Silbernitrat fällt aus der Lösung Chlorsilber, die Flüssigkeit färbt sich dann gelb. Die Substanz ist schwefelfrei und chlorhältig. Die Analyse ergab: C. 36·27, H. 3·80, Cl. 17·73 in

100 Theilen, mithin Zahlen, die mit jenen für ein salzsaures Amidoresorcin oder ein salzsaures Diamidoresorcin gerechneten übereinstimmen.

$C_6(NH_2)H_3(OH)_2 \cdot HCl + 2aq$ verlangt: C. 36·46, H. 4·06, Cl. 17·98

$C_{12}(NH_2)_2H_4(OH)_4 \cdot 2HCl + 4aq$ verlangt: C. 36·64, H. 3·56, Cl. 18·07.

Vom salzsauren Amidoresorcin unterscheidet sich jedoch diese Substanz durch ihre physikalischen Eigenschaften und das Verhalten gegen Silbernitrat.

Ob sie durch Reduction des der rohen Nitroresorcinsulfosäure anhängenden Dinitrodiresorcins entstanden ist, konnte ich wegen Mangel an Materiale vorläufig nicht entscheiden.

Die Amidoresorcinsulfosäure gibt beim andauernden Behandeln mit Sn und HCl einen schwefelfreien Körper, der aber mit KHO eine, von der soeben erwähnten analysirten Substanz verschiedene Reaction gibt.

Über die beiden, noch unaufgeklärten, schwefelfreien Substanzen werde ich nächstens berichten.